

0360
#40

Atty. Docket No. HER07 P-441

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this paper, together with all enclosures identified herein, are being deposited with the United States Postal Service as first class mail, addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington D.C. 20231, on the date indicated below.

February 6, 2001

Date

Susan P. Van Holstyn

Susan P. Van Holstyn

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants : Johannes Stollenwerk et al.
Serial No. : 09/686,417
Filing Date : October 11, 2000
For : CONDUCTIVE TRANSPARENT LAYERS AND A METHOD FOR THEIR PRODUCTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

CLAIM OF PRIORITY

Applicants hereby claim the priority benefits under the provisions of 35 U.S.C. §119, basing said claim of priority on German patent application Serial No. 199 48 839.8, filed October 11, 1999.

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. §119 and 37 CFR §1.55(a), certified copies of the above listed German patent application is attached.

Respectfully submitted,

JOHANNES STOLLENWERK ET AL.

By: Price, Heneveld, Cooper,
DeWitt & Litton

James A. Mitchell

James A. Mitchell
Registration No. 25 120
695 Kenmoor, SE
Post Office Box 2567
Grand Rapids, Michigan 49501
(616) 949-9610

February 6, 2001

Date

JAM/svh

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 199 48 839.8

Anmeldetag: 11. Oktober 1999

Anmelder/Inhaber: BPS Alzenau GmbH,
Alzenau/DE

Bezeichnung: Leitende transparente Schichten und Ver-
fahren zu ihrer Herstellung

IPC: C 03 C, G 02 B, C 23 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. September 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

Dipl.-Ing. W. Herrmann-Trentepohl, Bochum
Dipl.-Ing. Wolfgang Grosse, München
Dipl.-Ing. Josef Bockhorni, München
Dipl.-Phys. Dr. Frank Schorr, München
Florian Bögel, RA, München
Dipl.-Ing. Martin Missehorn, RA, München
Dipl.-Chem. Dr. Thomas Brandenburg, Bochum
Dipl.-Ing. Johannes Dieterle, Leipzig

E-mail: Info@patguard.de

5 BPS
Alzenau GmbH
Postfach 1145

63754 Alzenau

10

15

M ü n c h e n
8. Oktober 1999
P 74744 DE
(BO/SD)

20

Leitende transparente Schichten und Verfahren zu ihrer Herstellung

25

Die Erfindung betrifft leitende transparente Schichten nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser leitenden transparenten Schichten nach Patentanspruch 6.

30

35

Leitende transparente Schichten werden heute in der Displaytechnik, in der Optoelektronik sowie als Architekturglas vielfältig eingesetzt. Dabei wird einerseits eine möglichst hohe Transmission im sichtbaren Spektralbereich und andererseits eine möglichst hohe Leitfähigkeit beziehungsweise ein möglichst niedriger Flächenwiderstand angestrebt. Als Mass für die Güte leitender transparenter Schichten kann der Haackesche Gütefaktor $\Phi_{TC} = T^{10}/R_S$, definiert in Journal of Applied Physics, Vol. 47, Seite 4086 bis 4089 (1976), verwendet werden. Dabei bedeuten T die optische Transmission der Schicht (als Bruchteil der auffallenden Strahlung) und R_S den Flächenwiderstand in Ω_{sq} .

Forstenrieder Allee 59
D - 81476 München
Tel. +49 089 - 745541-0
Fax +49 089 - 7593869

Massenbergstr. 19-21
D-44787 Bochum
Tel. +49 0234 - 91224-0
Fax +49 0234 - 6406600

Max-Beckmann-Str. 23 a
D - 04109 Leipzig
Tel. +49 0341 - 2113818
Fax +49 0341 - 2113818

Paseo Explanada De España No.1, 4-12da
ES - 03002 Alicante
Tel. +49 089 - 745541-0
Fax +49 089 - 7593869

So besitzt beispielsweise eine Schicht mit einer Transmission von 90% und einem Flächenwiderstand von $3 \Omega_{sq}$ einen Haackeschen Gütefaktor von $0,116 \Omega^{-1}$. Eine Schicht mit einer Transmission von 80% und einem Flächenwiderstand von $5 \Omega_{sq}$ besitzt einen Gütefaktor von $0,021 \Omega^{-1}$.

5

Eine weitere wichtige Eigenschaft eines solchen Schichtsystems ist seine Ätzbarkeit. Diese hängt von seiner chemischen Zusammensetzung und seiner Dicke ab. Für eine kurze Ätzzeit und gute Kantenschärfe ist es wichtig, dass die Schichtdicke möglichst klein ist, d.h. unter 100 nm beträgt.

10

Zur Erzielung hoher Gütefaktoren ist es vorteilhaft, Schichtsysteme aus oxidischen und metallischen Schichten zu kombinieren. So ist es bekannt, sehr dünne Silberschichten zwischen dünne Oxidschichten einzulagern. Durch die Einlagerung zwischen Oxidschichten wird die Silberschicht einerseits stabilisiert und geschützt, andererseits wird gleichzeitig ihre Reflexion vermindert und dadurch die Transmission erhöht. Diese Schichtkombinationen besitzen ferner den Vorteil einer geringen Gesamtschichtdicke, nämlich 100 nm oder weniger, verglichen mit einer Schicht aus Indium-Zinn-Oxid mit vergleichbarem Flächenwiderstand, die eine Dicke von über 500 nm aufweist (S. H. Shin und Koautoren, Thin Solid Films 341 (1999) 225 - 229). Damit können Ätzprozesse, wie sie bei der Herstellung von Displays üblich sind, schneller und mit geringerer Unterätzung hergestellt werden.

15

20

Solche Schichtsysteme sind z. B. beschrieben in: EP 0 599 071 A1, JP 10062602 A und im Artikel von K. K. Choi und Koautoren, Thin Solid Films 341 (1999) 152 - 155.

25

30

In der EP 0 599 071 A1 wird ein Schichtsystem mit der Schichtfolge Indium-Zinn-Oxid, Silber bzw. verschiedene Silberlegierungen, Indium-Zinn-Oxid beschrieben. Durch einstündige Temperung bei 300°C lassen sich Schichten

mit einem Flächenwiderstand von $3,2 \Omega_{sq}$ und gleichzeitig guter Transmission im sichtbaren Bereich herstellen. Für die Wellenlängen 435, 545 und 610 nm ergibt sich ein gemittelter Haackescher Gütefaktor von 0,066. Nachteilig ist jedoch die für Displayanwendungen nötige nachträgliche Temperaturbehandlung, da diese einen zusätzlichen Arbeitsschritt bedeutet.

10 In der JP 10062602 A wird ein ähnliches Schichtsystem beschrieben. Hier wird eine dünne Silberschicht mit mindestens 1,5 At.-% Goldbeimengung zwischen Oxidschichten, bestehend aus Zinnoxid und Indiumoxid sowie geringen Beimengungen anderer Oxide, eingebettet. Damit werden Schichten mit einem Flächenwiderstand von $4 - 20 \Omega_{sq}$ und hoher Durchlässigkeit bei 550 nm erhalten. Die erhöhten Kosten durch die Goldbeimengung und der relativ hohe Flächenwiderstand müssen als Nachteile angesehen werden.

15 In Thin Solid Films 341 beschreiben K. K. Choi und Koautoren ein Schichtsystem bestehend aus Indium-Zinn-Oxid gefolgt von einer Silberschicht und als Deckschicht wiederum Indium-Zinn-Oxid. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit werden die Schichten aus Indium-Zinn-Oxid bei 200°C , die Silberschicht jedoch bei Raumtemperatur abgeschieden. Doch durch die Erwärmung vor Abscheidung der zweiten Schicht aus Indium-Zinn-Oxid werden die Eigenschaften der Silberschicht bezüglich optischer Transmission und elektrischer Leitfähigkeit ungünstig beeinflusst. Im besten Fall wurden Schichten mit einem Flächenwiderstand von $4 \Omega_{sq}$ und einer Transmission von 90% bei 550 nm erzielt.

25

Es ist weiterhin bekannt, dass bei spezieller Wahl der Materialien und Beschichtungsparameter transparente leitende Schichtsysteme mit $2,93 \Omega_{sq}$ und Transmissionswerten (gegen Luft gemessen) von 89,2 % bei 435 nm, 92,4 % bei 545 nm und 82,2 % bei 610 nm mit einer Gesamtschichtdicke von 86,5 nm
30 hergestellt werden können. Dieser transparente Leiter besitzt für die drei

genannten Wellenlängen einen mittleren Haackeschen Gütefaktor von $0,104 \text{ Ohm}^{-1}$.

5 Im Displaybereich für grossflächige flache LCD-Displays oder Computermonitore mit Bilddiagonalen vorzugsweise über 17" werden nun transparente Elektroden mit noch niedererem Flächenwiderstand bei gleichzeitig hoher Durchlässigkeit im sichtbaren Bereich, d. h. einem hohem Haackeschem Gütefaktor, benötigt. Dies ist durch die Bildgrösse, die hohe Auflösung und Pixelzahl sowie die höhere Geschwindigkeit dieser Displays bedingt. Diese Anforderungen können mit den bisher bekannten Verfahren nicht mehr erfüllt werden.

15 Die vorliegende Erfindung macht sich zur Aufgabe, die Nachteile des Standes der Technik zu beheben, insbesondere einen noch niedrigeren Flächenwiderstand bei einem hohen Haackeschen Gütefaktor zu erreichen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Schichtsystem nach Anspruch 1 sowie durch ein Verfahren nach Anspruch 6. Die abhängigen Patentansprüche beschreiben weitere bevorzugte Ausführungen der Erfindung.

20 Ein erfindungsgemässes Schichtsystem nach Anspruch 1 umfasst mindestens 2 Oxidschichten und eine dazwischen gelagerte Silberschicht und weist einen Flächenwiderstand von weniger als $2,9 \Omega_{\text{sq}}$, vorzugsweise $2,5 \Omega_{\text{sq}}$ und geringer auf, bei einem über die Wellenlängen 435, 545 und 610 nm gemittelten Haackeschen Gütefaktor von grösser als $0,085 \Omega^{-1}$.

25 Dabei ist es aus Gründen der Farbneutralität günstig, wenn bei einem Flächenwiderstand von $2,5 \Omega_{\text{sq}}$ die optische Transmission bei 435 nm mindestens 89 %, bei 545 nm mindestens 88 % und bei 610 nm mindestens 75 % beträgt.

Damit ist gewährleistet, dass die Beschichtung in Durchsicht möglichst neutral erscheint.

5 Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn die Dicke der beiden Oxidschichten vorteilhafterweise unter 50 nm, vorzugsweise zwischen 30 und 40 nm, und die Dicke der Silberschicht unter 20 nm, vorzugsweise bei 15 nm, gewählt wird.

10 Die Entspiegelungswirkung der Oxidschichten wird besonders gut, wenn die Oxidschicht neben Indium 5 bis 10 At.-% Cer enthält.

15 Die Stabilität der Silberschicht wird durch Beigabe von bis zu 10 Gew.-% Kupfer erhöht. Besonders wirksam zeigten sich Beigaben von 0,5 bis 3 % und insbesondere 0,5 bis 1 %.

20 Bei der Herstellung des beschriebenen Schichtsystems ist es entscheidend, wie in Anspruch 6 und weiteren abhängigen Ansprüchen beschrieben, dass die Aufbringung der zweiten Oxidschicht nicht mit reiner DC-Zerstäubung, sondern mit einer gepulsten DC-Zerstäubung oder mit einer AC-überlagerten DC-Zerstäubung erfolgt. Die AC-Überlagerung wird beispielsweise dadurch erzeugt, dass das Ausgangssignal über ein Filter auf die mit einer DC-Stromversorgung gespeiste Sputterquelle eingekoppelt wird. Eine weitere Möglichkeit besteht beispielsweise auch darin, die DC-Stromversorgung entsprechend zu modulieren oder zu takten (choppern). Es sind also verschiedene
25 Modulationen möglich.

Die AC-Frequenz sollte zwischen 1 und 50 MHz, vorzugsweise zwischen 10 und 20 MHz, liegen, um besonders gute Ergebnisse zu erreichen.

Im Weiteren wird mit Vorteil der AC-Anteil, definiert durch das Verhältnis der eingespeisten DC- und AC-Leistung, zwischen 10 und 90 %, vorzugsweise zwischen 30 und 50 %, eingestellt.

- 5 Besonders geeignet erwies sich eine totale Leistungsdichte (AC und DC) von 1 bis 3 W/cm^2 , vorzugsweise von 2 bis $2,2 \text{ W/cm}^2$.

Als Zerstäubungsmethode wird Magnetronsputtern bevorzugt.

- 10 Die Vorteile dieses Verfahrens können wie folgt zusammengefasst werden:

Durch die Erhaltung der guten Leitfähigkeit der dünnen Silberschicht durch die Art der Aufbringung der zweiten Oxidschicht kann die optische Transmission hoch gehalten werden. Ohne das erfindungsgemässe Vorgehen müsste zur Erzielung dieser Leitfähigkeit die Dicke der Silberschicht erhöht werden, was unvermeidlich zu einer deutlicheren Verringerung der Transmissi-
15 on und damit zu einer wesentlichen Verschlechterung des Haackeschen Gütefaktors führen würde.

- 20 Die Herstellung solcher Schichten an Hand des erfindungsgemässen Verfahrens soll nun an dem nachfolgenden Beispiel beschrieben werden.

Die Glas-Substrate aus herkömmlichem dünnen Floatglas oder Maschinenglas werden in herkömmlicher Weise gereinigt und dann in eine Zerstäubungsanlage eingebracht. Die Vakuumkammer wird abgepumpt und nach Erreichung des nötigen Vakuums mit der Aufstäubung der ersten Oxidschicht aus Indium- und Ceroxid begonnen. Diese Oxidschicht wird teilreaktiv von einem Oxidtarget abgestäubt, d. h. in einer Argonatmosphäre von ca. $2,2 \times 10^{-3} \text{ hPa}$ mit einer Beimischung von Sauerstoff von maximal 5 %. Dieser
25 Zerstäubungsprozess ist ein reiner DC-Prozess. Typische Zerstäubungsraten
30

sind 5 bis 8 $\text{nm}\times\text{m}/\text{min}\times\text{cm}^2/\text{W}$. Anschliessend erfolgt als reiner nicht-reaktiver DC-Prozess das Aufstäuben der Silberschicht. Hier liegen die typischen Zerstäubungsraten bei 12 bis 15 $\text{nm}\times\text{m}/\text{min}\times\text{cm}^2/\text{W}$. Ihm schliesst sich das Aufstäuben der zweiten Oxidschicht mit einer AC-überlagerten DC-Zerstäubung an. Dabei liegt der AC-Anteil, definiert durch das Verhältnis der eingespeisten DC- und AC-Leistung, zwischen 30 und 50 %. Die AC-Frequenz liegt bei 13,56 MHz. Nach Beendigung des Zerstäubungsprozesses werden die beschichteten Gläser durch eine Schleuse oder durch Fluten der Kammer an Luft ausgebracht. In einem anschliessenden Ätzprozess werden die Substrate dann strukturiert und zu Displays weiterverarbeitet.

Im folgenden ist die Erfindung in den Figuren 1 und 2 an Hand von Ausführungsbeispielen erläutert.

Fig. 1 zeigt schematisch und im Querschnitt ein erfindungsgemässes Schichtsystem.

Fig. 2 zeigt die im sichtbaren Spektralbereich gegen Luft gemessene optische Transmission eines erfindungsgemässen Schichtsystems mit einem Flächenwiderstand von $2,5 \Omega_{\text{sq}}$.

In der Fig.1 bedeuten 1 das Glassubstrat, auf welches das erfindungsgemässe Schichtsystem aufgebracht wird, 2 eine Indium-Cer-Oxidschicht, 3 eine Kupfer-dotierte Silber-Schicht, und 4 eine abschliessende Indium-Cer-Oxidschicht.

Das Glassubstrat 1 ist z. B. ein handelsübliches Floatglas mit 1,1 mm Dicke. Es können aber auch andere Glasdicken und andere Gläser, z. B. Maschinenglas, benützt werden.

Darauf wird durch teilreaktive DC-Zerstäubung von einem Oxidtarget, bestehend aus vorzugsweise 90 bis 95 At.-% Indium und 5 bis 10 At.-% Cer, eine Oxidschicht 2 mit der geometrischen Dicke von 30 bis 37 nm abgeschieden.

- 5 Auf diese Oxidschicht 2 wird eine Silberschicht 3 mit 0,5 bis 10 % Kupfer-Beimengung, vorzugsweise 0,5 bis 3% und insbesondere 0,5 bis 1% Kupfer, in einem reinen DC-Zerstäubungsprozess in einer Argonatmosphäre in einer Dicke von 15 nm aufgebracht.

- 10 Auf die Schicht 3 aus Silber/Kupfer wird direkt eine zweite Indium-Cer-Oxidschicht 4, ebenfalls mit der geometrischen Dicke von 30 bis 37 nm, abgeschieden. Dies erfolgt jedoch mit einem AC-überlagerten DC-Zerstäubungsprozess. Dabei liegt der AC-Anteil, definiert durch das Verhältnis der eingespeisten DC- und AC-Leistung, zwischen 10 und 90 %, vorzugsweise zwischen 30 und 50 %. Die AC-Frequenz liegt zwischen 1 und 50 MHz, vorzugsweise zwischen 10 und 20 MHz.

Optional kann nach der Silber/Kupfer-Schicht eine Schutzschicht aus Oxiden von Titan- oder Nickellegierungen mittels DC-Magnetron-Zerstäubung aufgebracht werden.

- 20 In der Fig. 2 ist die optische Durchlässigkeit (gemessen gegen Luft) eines erfindungsgemässen Schichtsystems mit einem Flächenwiderstand von $2,5 \Omega_{sq}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Spektralbereich 400 bis 800 nm dargestellt. Bei 435 nm werden 89,8 %, bei 545 nm 88,4 % und bei 610 nm 75,4 % erreicht. Der über diese drei Wellenlängen gemittelte Haackesche Gütefaktor beträgt $0,092 \Omega^{-1}$.

Patentansprüche

- 5 1. Leitendes transparentes Schichtsystem mit zwei Oxidschichten (2,4) und einer dazwischen gelagerten Silber-Schicht (3) auf einem Substrat (1),
dadurch gekennzeichnet, dass bei einem Flächenwiderstand R_s von $< 2,9 \Omega_{sq}$, vorzugsweise $< 2,5 \Omega_{sq}$ und weniger, der mittlere Haackesche Gütefaktor des Schichtsystems für die Wellenlängen 435, 545 und 610 nm ($\Phi_{TC} = T^{10}/R_s > 0,085 \Omega^{-1}$) beträgt.
- 10 2. Schichtsystem nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei einem Flächenwiderstand von $2,5 \Omega_{sq}$ die Durchlässigkeit T bei 435 nm mindestens 89 %, bei 545 nm mindestens 88 % und bei 610 nm mindestens 75% beträgt.
- 15 3. Schichtsystem nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicke des Schichtsystems < 100 nm, vorzugsweise 80 bis 90 nm beträgt, wobei die Dicke der Silberschicht (3) bei < 20 nm, vorzugsweise bei 15 nm, und die Dicke der beiden Oxidschichten (2,4) bei < 50 nm, vorzugsweise zwischen 30 und 40 nm, liegt.
- 20 4. Schichtsystem nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidschichten (2,4) Indium und Cer enthalten, vorzugsweise 90 bis 95 At.-% Indium und 5 bis 10 At.-% Cer.
- 25 5. Schichtsystem nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Silber-Schicht (3) bis zu 10 Gew.-% Kupfer enthält, vorzugsweise im Bereich 0,5 bis 3 % und insbesondere 0,5 bis 1 %.
- 30 6. Verfahren zur Herstellung eines leitenden transparenten Schichtsystems nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,**

dass bei der Aufbringung der zweiten Oxidschicht (4) eine gepulste DC-Zerstäubung oder eine AC-überlagerte DC-Zerstäubung verwendet wird.

5 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine AC-Überlagerung mit einer Frequenz zwischen 1 und 50 MHz, vorzugsweise zwischen 10 und 20 MHz vorgenommen wird.

10 8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass der AC-Anteil, definiert durch das Verhältnis der eingespeisten DC- und AC-Leistung, zwischen 10 und 90 %, vorzugsweise zwischen 30 und 50 % liegt.

15 9. Verfahren nach Anspruch 6, 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die totale Leistungsdichte (AC und DC) im Bereich 1 bis 3 W/cm², vorzugsweise aber bei 2 bis 2.2 W/cm² liegt.

10. Verfahren nach Anspruch 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Zerstäubungsverfahren Magnetronzerstäubung gewählt wird.

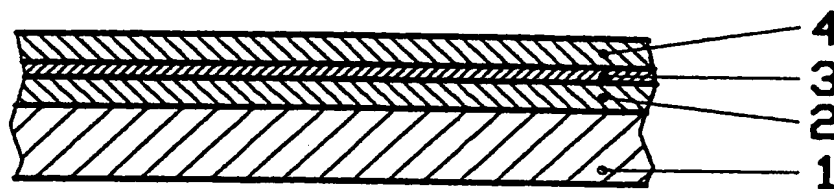
20 11. Leitendes transparentes Schichtsystem nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass es nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 10 gefertigt wurde.

25 12. Leitendes transparentes Schichtsystem als transparente Elektroden für grossflächige Displays nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass es nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 10 gefertigt wurde.

Zusammenfassung

Auf einem Substrat aus Glas (1) ist eine Grundschicht (2) aus Indium-Cer-
5 Oxid und darauf eine dünne Kupfer enthaltende Silberschicht (3), beide her-
gestellt durch DC-Zerstäubung, aufgebracht. Darauf befindet sich eine weite-
re Indium-Cer-Oxidschicht (4), welche durch AC-überlagerte DC-Zerstäubung
hergestellt wird. Dieses Schichtsystem weist sehr niedere Flächenwiderstände
bei gleichzeitig hoher Durchlässigkeit im sichtbaren Spektralbereich, also ei-
10 nen hohen Haackeschen Gütefaktor auf.

Fig. 1

Fig.1Fig.2